

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

09/077914



PRIORITY DOCUMENT

REC'D 10 JAN. 1997

WIPO PCT

Bescheinigung

Die Bayer Aktiengesellschaft in Leverkusen/Deutschland hat eine Patentanmeldung unter der Bezeichnung

"Verfahren zur Herstellung von Urethangruppen
enthaltenden Hartschaumstoffen"

am 13. Dezember 1995 beim Deutschen Patentamt eingereicht.

Das angeheftete Stück ist eine richtige und genaue Wieder-
gabe der ursprünglichen Unterlage dieser Patentanmeldung.

Die Anmeldung hat im Deutschen Patentamt vorläufig die Sym-
bole C 08 L, C 08 J und C 08 G der Internationalen Patent-
klassifikation erhalten.

München, den 10. September 1996

Der Präsident des Deutschen Patentamts

Im Auftrag

Wehr

Wehr

Aktenzeichen: 195 46 461.3

Verfahren zur Herstellung von Urethan-Gruppen enthaltenden Hartschaumstoffen

- 5 Es ist bekannt, Polyurethan-Hartschaumstoffe mit niedrig siedenden Alkanen zu treiben. Mit Vorteil werden hier cyclische Alkane verwendet, die aufgrund ihrer niedrigen Gas-Wärmeleitfähigkeit einen hervorragenden Beitrag zur Wärmeleitfähigkeit des Schaumstoffes leisten. Hierbei wird vor allen Dingen Cyclopentan verwendet. Cyclopentan hat jedoch aufgrund seines relativ hohen Siedepunktes
- 10 von 49°C den Nachteil, daß es bei tiefen Temperaturen - und diese sind bei der Anwendung von Polyurethan-Hartschaumstoff als Dämmstoffe bei Kühlmöbeln üblich - kondensiert. Hierdurch trägt es gerade in der Anwendung bei Kühlmöbeln bei diesen tiefen Temperaturen nicht mehr in vollem Maße zur Dämmung bei, darüber hinaus wird durch die unerwünschte Kondensation des Treibmittels ein
- 15 Unterdruck in der Zelle erzeugt, der wiederum durch erhöhte Schaumfestigkeit bzw. erhöhte Rohdichte aufgefangen werden muß.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es, Cyclopentan-haltige Treibmittelgemische zur Verfügung zu stellen, bei denen auch bei tiefen Temperaturen die gute Wärmedämmung des Cyclopentans erhalten bleibt.

- 20 Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß durch Zusatz von geringen Anteilen an niedrigsiedenden Alkanen der C₃- und C₄-Reihe einerseits die günstige Wärmeleitzahl der Cyclopentan-Schäume erhalten werden kann und andererseits der Zell-Innendruck gerade bei tiefen Temperaturen wesentlich erhöht werden kann. Unter tiefer Temperatur werden dabei üblicherweise Temperaturen unterhalb
- 25 10°C, z.B. zwischen -30°C und +5°C verstanden.

- Wichtig für die Treibmittel-Mischungen ist, daß sie bei Raumtemperatur flüssig sind und die sonst gasförmigen C₃- und C₄-Bestandteile den Dampfdruck der Gesamtmischung nicht über 1 bar erhöhen. Dies wurde gerade für Mischungen aus Cyclopentan mit n- und/oder Isobutan gefunden, so daß sich hier keine
- 30 Komplikationen für die Polyurethan-Verfahrenstechnik ergeben. Wenn auch der Beitrag zur Verschlechterung der Dämmwirkung durch Beimischung der niedrigsiedenden Alkane meßbar ist, so ist dennoch die Verschlechterung bei Anteilen von 10 bis 25 Gew.-Teilen überraschend gering. Cyclopentan hat üblicherweise eine gute Löslichkeit in den meisten im Polyurethan-Hartschaum verwendeten

Polyolen. Niedrig-siedende, aliphatische Alkane besitzen eine wesentlich schlechtere Löslichkeit, so daß die Beimischung von C₃- und C₄-Alkanen zum Cyclopentan zur Verschlechterung der Löslichkeit des Treibmittels führt. Hier werden nun mit Vorteil Polyole verwendet, welche auf aromatischen Aminen
 5 gestartet sind; diese besitzen auch gegenüber acyclischen Alkanen eine ausgezeichnete Löslichkeit.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von harten Urethan- und gegebenenfalls Isocyanuratgruppen-aufweisenden Schaum-
 10 stoffen durch Umsetzung von Polyolen und Polyisocyanaten sowie Treibmitteln und gegebenenfalls Schaumhilfsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß als Treibmittel eine Mischung aus 5 bis 50 Gew.-Teilen C₃- und/oder C₄-Alkanen und 50 bis 95 Gew.-Teilen Cyclopentan verwendet wird.

Als Polyole und Polyisocyanate können nach dem erfindungsgemäßen Verfahren alle an sich bekannten Ausgangskomponenten eingesetzt werden.

15 Als Isocyanat-Komponente sind z.B. aromatische Polyisocyanate, wie sie z.B. von W. Siefken in Justus Liebigs Annalen der Chemie, 562, Seiten 75 bis 136, beschrieben werden, beispielsweise solche der Formel



in der

20 n 2 bis 4, vorzugsweise 2, und

Q einen aliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 2 bis 18, vorzugsweise 6 bis 10, C-Atomen, einen cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 4 bis 15, vorzugsweise 5 bis 10, C-Atomen, einem aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 6 bis 15, vorzugsweise 6 bis 13, C-Atomen oder einen araliphatischen Kohlenwasserstoffrest mit 8 bis 15, vorzugsweise 8 bis 13, C-Atomen bedeuten, z.B. solche Polyisocyanate, wie sie in der DE-OS
 25 28 32 253, Seiten 10 bis 11, beschrieben werden.

Besonders bevorzugt werden in der Regel die technisch leicht zugänglichen Polyisocyanate, z.B. das 2,4- und 2,6-Toluyldiisocyanat sowie beliebige Gemi-

sche dieser Isomeren ("TDI"), Polyphenylpolymethylenpolyisocyanate, wie sie durch Anilin-Formaldehyd-Kondensation und anschließende Phosgenierung hergestellt werden ("rohes MDI") und Carbodiimidgruppen, Urethangruppen, Allophanatgruppen, Isocyanuratgruppen, Harnstoffgruppen oder Biuretgruppen aufweisende Polyisocyanate ("modifizierte Polyisocyanate"), insbesondere modifizierte Polyisocyanate, die sich vom 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat bzw. vom 4,4'-und/oder 2,4'-Diphenylmethandiisocyanat ableiten.

Ausgangskomponenten sind für die Polyolkomponente Verbindungen mit mindestens zwei gegenüber Isocyanaten reaktionsfähigen Wasserstoffatomen und einem Molekulargewicht in der Regel von 62 bis 20 000. Hierunter versteht man neben Aminogruppen, Thiolgruppen oder Carboxylgruppen aufweisenden Verbindungen vorzugsweise Hydroxylgruppen aufweisende Verbindungen, vorzugsweise Polyether, Polyester, Polycarbonate, Polylactone und Polyamide, insbesondere 2 bis 8 Hydroxylgruppen aufweisende Verbindungen, speziell solche vom Molekulargewicht 1000 bis 20 000, z.B. derartige, mindestens 2, in der Regel 2 bis 8, vorzugsweise 2 bis 4, Hydroxylgruppen aufweisende Verbindungen, wie sie für die Herstellung von Polyurethanen an sich bekannt sind und wie sie z.B. in der DE-OS 28 32 253, Seiten 11 bis 18, beschrieben werden. Auch Gemische verschiedener derartiger Verbindungen kommen erfindungsgemäß in Frage.

Gegebenenfalls mitverwendet werden weitere an sich bekannte Hilfs- und Zusatzstoffe, wie Flammenschutzmittel, Katalysatoren und Schaumstabilisatoren.

Als Flammenschutzmittel werden an sich bekannte Flammenschutzmittel, vorzugsweise bei 20°C flüssige Produkte, verwendet.

Als Schaumstabilisatoren kommen vor allem Polyethersiloxane, speziell wasserlösliche Vertreter, in Frage. Diese Verbindungen sind im allgemeinen so aufgebaut, daß ein Copolymerisat aus Ethylenoxid und Propylenoxid mit einem Polydimethylsiloxanrest verbunden ist. Derartige Schaumstabilisatoren sind z.B. in den US-PS 2 834 748, 2 917 480 und 3 629 308 beschrieben. Als Katalysatoren kommen die aus der Polyurethanchemie an sich bekannten Katalysatoren wie tert.-Amine und/oder metallorganische Verbindungen in Frage.

Auch Reaktionsverzögerer, z.B. sauer reagierende Stoffe wie Salzsäure oder organische Säurehalogenide, ferner Zellregler der an sich bekannten Art wie

5 Paraffine oder Fettalkohole oder Dimethylpolysiloxane sowie Pigmente oder Farbstoffe, ferner Stabilisatoren gegen Alterungs- und Witterungseinflüsse, Weichmacher und fungistatisch und bakteriostatisch wirkende Substanzen sowie Füllstoffe wie Bariumsulfat, Kieselgur, Ruß oder Schlammkreide, können mitverwendet werden.

10 Weitere Beispiele von gegebenenfalls erfindungsgemäß mitzuverwendenden oberflächenaktiven Zusatzstoffen und Schaumstabilisatoren sowie Zellreglern, Reaktionsverzögerern, Stabilisatoren, flammhemmenden Substanzen, Farbstoffen und Füllstoffen sowie fungistatisch und bakteriostatisch wirksamen Substanzen sowie Einzelheiten über Verwendungs- und Wirkungsweise dieser Zusatzmittel sind im Kunststoff-Handbuch, Band VII, herausgegeben von Vieweg und Höchtlen, Carl Hanser Verlag, München 1966, z.B. auf den Seiten 121 bis 205, beschrieben.

15 Bei der Schaumherstellung kann erfindungsgemäß die Verschäumung auch in geschlossenen Formen durchgeführt werden. Dabei wird das Reaktionsgemisch in eine Form eingetragen. Als Formmaterial kommt Metall, z.B. Aluminium, oder Kunststoff, z.B. Epoxidharz, in Frage. In der Form schäumt das schäumfähige Reaktionsgemisch auf und bildet den Formkörper. Die Formverschäumung kann dabei so durchgeführt werden, daß das Formteil an seiner Oberfläche Zellstruktur aufweist. Sie kann aber auch so durchgeführt werden, daß das Formteil eine
20 kompakte Haut und einen zelligen Kern aufweist. Erfindungsgemäß geht man im erstgenannten Fall so vor, daß man in die Form so viel schäumfähiges Reaktionsgemisch einträgt, daß der gebildete Schaumstoff die Form gerade ausfüllt. Die Arbeitsweise im letztgenannten Fall besteht darin, daß man mehr schäumfähiges Reaktionsgemisch in die Form einträgt, als zur Ausfüllung des Forminneren mit Schaumstoff notwendig ist. Im letzteren Fall wird somit unter
25 "overcharging" gearbeitet, eine derartige Vefahrensweise ist z.B. aus den US-PS 3 178 490 und 3 182 104 bekannt.

Erfindungsgemäß bevorzugt werden als C₃- und/oder C₄-Alkane n- und/oder Isobutan verwendet.

30 Neben der erfindungsgemäßen Alkan-Mischung können weiterhin 0,5 bis 4 Gew.-Teile Wasser als Co-Treibmittel verwendet werden. Bevorzugt werden dabei 1,5 bis 3 Gew.-Teile Wasser als Co-Treibmittel verwendet.

Vorzugsweise wird bei der erfindungsgemäßen Herstellung von Polyurethan-Hartschaumstoffen als Polyolkomponente eine Mischung aus 5 bis 80 Gew.-Teilen Polyol auf Basis aromatischer Amine verwendet. Besonders bevorzugt werden dabei 20 bis 65 Gew.-Teile Polyol auf Basis von aromatischen Aminen verwendet.

- 5 Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind Treibmittelgemische, welche 5 bis 50 Gew.-Teile C_3 - und/oder C_4 -Alkane, vorzugsweise n- und/oder Isobutan, sowie 50 bis 95 Gew.-Teile Cyclopentan enthalten.

- 10 Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäß hergestellten Hartschaumstoffe als Zwischenschicht für Verbundelemente und zum Ausschäumen von Hohlräumen im Kühlmöbelbau.

Vorzugsweise wird das erfindungsgemäße Verfahren zur Ausschäumung von Hohlräumen von Kühl- und Kältegeräten verwendet.

Selbstverständlich können auch Schaumstoffe durch Blockverschäumung oder nach dem an sich bekannten Doppeltransportbandverfahren hergestellt werden.

- 15 Die nach der Erfindung erhältlichen Hartschaumstoffe finden Anwendung z.B. im Bauwesen sowie für die Dämmung von Fernwärmerohren und Containern.

Die folgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern, ohne sie jedoch in ihrem Umfang zu begrenzen.

Beispiele

Beispiel 1 (Vergleichsbeispiel)

Rezeptur für Polyurethan-Hartschaumstoff

Komponente A

- | | | |
|---|---------------|---|
| 5 | 50 Gew.-Teile | O-Toluyldiamin gestartete Polyether mit Propylenoxid
OHZ = 400 |
| | 50 Gew.-Teile | Zucker gestartete Polyether mit Propylenoxid OHZ = 380 |
| | 2 Gew.-Teile | H ₂ O |
| | 2 Gew.-Teile | Schaumstabilisator B 8423 (Fa. Goldschmidt) |
| | 2 Gew.-Teile | Aktivator Desmorapid 726 b (Fa. Bayer AG) |

10 Komponente B

140 Gew.-Teile rohes MDI (NCO-Gehalt: 31,5 Gew.-%)

100 Gew.-Teile der Komponente A wurden mit 12 Gew.-Teilen Cyclopentan und 140 Gew.-Teilen der Komponente B mittels eines Rührers (1 000 UpM) bei 20°C gemischt und in einer geschlossenen Form auf 34 kg/m³ verdichtet.

15 **Beispiel 2** (erfindungsgemäß)

Rezeptur und Verarbeitung erfolgte wie in Beispiel 1; als Treibmittel wurde jedoch eine Mischung aus Cyclopentan und n-Butan im molaren Verhältnis 85 : 15 verwendet.

Beispiel 3 (erfindungsgemäß)

20 Analog zu Beispiel 1 und 2.

Die Treibmittelmischung bestand aus Cyclopentan und n-Butan im molaren Verhältnis 80 : 20.

Beispiel 4 (erfindungsgemäß)

Analog Beispiele 1 bis 3.

- 5 Treibmittelmischung aus Cyclopentan und i-Butan im molaren Verhältnis 90 : 10.

Ergebnisse

Von den in den Beispielen 1 bis 3 hergestellten Schaumstoffplatten wurden die Wärmeleitfähigkeiten und Druckfestigkeiten bestimmt.

Tabelle

10

Beispiel	Wärmeleitzahl [mW/mK] gemäß DIN 52 616, 24°C	Druckfestigkeit [MPa] gemäß DIN 53 421, bei 10 % Stauchung
1	21,1	0,14
2	21,3	0,17
3	21,5	0,19
4	21,4	0,18

- 15 Wie die Ergebnisse zeigen, konnte unter Verwendung von n- und i-Butanbeimischungen zu Cyclopentan die Druckfestigkeit bei gleicher Rohdichte der Schaumstoffe verbessert werden.

- 20 Die Wärmeleitzahl verschlechterte sich überraschenderweise nicht wesentlich. Bei Verwendung dieser Treibmittelmischungen können somit Schaumstoffe unter weitgehender Beibehaltung der guten Dämmeigenschaften hergestellt werden. Diese können bevorzugt im Kühlmöbelbau eingesetzt werden.

Patentansprüche

1. Herstellung von Polyurethan-Hartschaumstoffen aus Polyolen und Polyisocyanaten sowie Treibmitteln und gegebenenfalls Schaumhilfsmitteln, dadurch gekennzeichnet, daß als Treibmittel eine Mischung aus 5 bis 50 Gew.-Teilen C₃- und/oder C₄-Alkanen und 50 bis 95 Gew.-Teilen Cyclopentan verwendet wird.
5
2. Herstellung von Polyurethan-Hartschaumstoffen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als C₄-Alkan n-Butan verwendet wird.
3. Herstellung von Polyurethan-Hartschaumstoffen gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als C₄-Alkan Isobutan verwendet wird.
10
4. Herstellung von Polyurethan-Hartschaumstoffen gemäß Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß neben der erfindungsgemäßen Alkan-Mischung 0,5 bis 4 Gew.-Teile Wasser als Co-Treibmittel verwendet werden.
5. Herstellung von Polyurethan-Hartschaumstoffen gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß vorzugsweise 1,5 bis 3 Gew.-Teile Wasser als Co-Treibmittel verwendet werden.
15
6. Herstellung von Polyurethan-Hartschaumstoffen gemäß Anspruch 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß als Polyolkomponente eine Mischung aus 5 bis 80 Gew.-Teilen Polyol auf Basis von aromatischen Aminen verwendet wird.
20
7. Herstellung von Polyurethan-Hartschaumstoffen gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß vorzugsweise 20 bis 65 Gew.-Teile Polyol auf Basis von aromatischen Aminen verwendet werden.
8. Treibmittelmischung für die Herstellung von Polyurethan-Hartschaumstoffen, dadurch gekennzeichnet, daß die Mischung 5 bis 50 Gew.-Teile C₃- und/oder C₄-Alkane und 50 bis 95 Gew.-Teile Cyclopentan enthält.
25

9. Treibmittelmischung gemäß Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß sie als C₃- und/oder C₄-Alkane n-Butan und/oder Isobutan enthält.
 10. Verwendung von gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9 hergestellten Polyurethan-Hartschaumstoffe als Zwischenschicht für Verbundelemente und zum Ausschäumen von Hohlräumen im Kühlmöbelbau.
- 5

**Verfahren zur Herstellung von Urethan-Gruppen enthaltenden
Hartschaumstoffen**

Z u s a m m e n f a s s u n g

Beschrieben wird die Herstellung von Urethan-Gruppen enthaltenden Hartschaumstoffen unter Verwendung einer Treibmittelmischung aus 5 bis 50 Gew.-Teilen C_3 - und/oder C_4 -Alkanen sowie 50 bis 95 Gew.-Teilen Cyclopentan. Ebenfalls beschrieben wird die Verwendung der so hergestellten Hartschaumstoffe als Verbundelemente oder zum Ausschäumen von Hohlräumen im Kühlmöbelbau.